

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

30.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-023643

[ST.10/C]:

[JP 2002-023643]

出 願 人

Applicant(s):

財団法人石油産業活性化センター
コスモ石油株式会社

REC'D 28 MAR 2003

WIPO

PCT

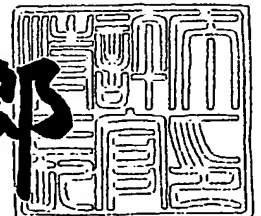
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3014858

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-39857

【提出日】 平成14年 1月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社
中央研究所内

【氏名】 渋谷 忠

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社
中央研究所内

【氏名】 内藤 順子

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社
中央研究所内

【氏名】 関根 伸樹

【特許出願人】

【識別番号】 590000455

【氏名又は名称】 財団法人石油産業活性化センター

【特許出願人】

【識別番号】 000105567

【氏名又は名称】 コスモ石油株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重質炭化水素油の流動接触分解用触媒及び流動接触分解方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2価又は、3価金属フッ化物塩のXRDパターンを示す化合物からなることを特徴とする重質炭化水素油の流動接触分解用触媒。

【請求項2】 前記2価又は、3価金属フッ化物が、無機酸化物マトリックス中に分散していることを特徴とする請求項1記載の重質炭化水素油の流動接触分解用触媒。

【請求項3】 前記2価又は、3価金属フッ化物が、結晶性アルミノシリケートゼオライトと共に無機酸化物マトリックス中に分散していることを特徴とする請求項1記載の重質炭化水素油の流動接触分解用触媒。

【請求項4】 前記2価又は、3価金属フッ化物の2価金属が Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} からなる群から選ばれた1種以上で、3価金属が La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Mn^{3+} からなる群から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の重質炭化水素油の流動接触分解用触媒。

【請求項5】 (1) 結晶性アルミノシリケートゼオライトを無機酸化物マトリックスに均一に分散してなる触媒（基準触媒A）と、請求項1記載の触媒（触媒B）、請求項2記載の触媒（触媒C）及び請求項3記載の触媒（触媒D）のうちの少なくとも1種とを併用するか、

(2) 触媒Dと、触媒B及び触媒Cのうちの少なくとも1種とを併用するか、又は

(3) 触媒Dを単独使用する
ことを特徴とする重質炭化水素油の流動接触分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重質炭化水素油の流動接触分解（以下、「FCC」と記すこともある）用触媒と、この触媒を用いる該油のFCC法に関し、特に該油中に含まれるニッケルやバナジウム等の触媒被毒金属を不活性化し、水素、コーク生成量が少

なく、優れた分解活性、残油処理能を有し、オクタン価を大幅に下げることなくガソリン、LCO留分を高収率で得ることができる上に、これらの性能を長期間、高水準に維持することができる高耐久型のFCC用触媒と、この触媒を用いるFCC法とに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、炭化水素油の接触分解において、より低品質低価格な原料炭化水素油からのアップグレーディング化が求められており、原料炭化水素油の重質化傾向が一層強まってきている。

【0003】

重質な原料炭化水素油には、ニッケル、バナジウム等の金属分が多く含まれており、これらの金属分は、ほぼ全量が触媒に沈着する。

特に、バナジウムが触媒に沈着し蓄積すると、触媒の活性成分である結晶性アルミノシリケートゼオライトの結晶構造を破壊するため、著しい触媒の活性低下をもたらし、かつ水素とコークの生成量を増大させることが知られている。

一方、ニッケルは、触媒表面に沈着堆積して脱水素触媒反応を生起するため、水素とコークの生成量を増加させ、その結果、再生塔温度を上昇させる等の問題をもたらすことが知られている。

【0004】

原料炭化水素油に重質な残油分（常圧蒸留残査油、減圧蒸留残査油等）を多く用いた場合、これら金属の影響は更に大きくなる外、残油に含まれる硫黄化合物によって、触媒再生塔燃焼排ガス中の SO_x が増加すると共に、生成油留分、特にガソリン中の硫黄濃度が増加する。

また、残油処理量の増加は触媒メイクアップ量の増加につながり、触媒コスト増及び廃触媒の増加につながる。

【0005】

従来、触媒に沈着したバナジウム等の被毒金属を不活性化するために、塩基性化合物等をメタル不活性化剤として触媒中に含有させ、触媒の耐メタル性を向上させる技術が種々提案されている。

例えば、アルカリ土類金属や希土類金属等の水溶性化合物を結晶性アルミノシリケートゼオライトと共に無機酸化物マトリックス中に含有させる技術や、アルカリ土類金属等を結晶性アルミノシリケートゼオライト等にイオン交換する技術や、水不溶性酸化物（例えばドロマイト、セピオライト、アニオンクレイ、希土類酸化物等）を無機酸化物マトリックス中に含有させる技術がある（特開昭62-57652号、同63-182031号、特開平3-293039号、特開平6-136369号等）。

【0006】

これらアルカリ土類金属や希土類金属化合物は、被毒金属を不活性化する効果を有するものの単独では分解能を持たないため、上記のように、メタル不活性化剤として分解能を有する結晶性アルミノシリケートゼオライトと共に無機酸化物マトリックス中に含有させて用いられる。

しかし、上記のように、水溶性のアルカリ土類金属や希土類金属を結晶性アルミノシリケートゼオライト等にイオン交換して組込ませただけでは、十分なメタル不活性化性能が得られない上、接触分解反応で得られるガソリン生成物のオクタン価（RON）が大幅に低下する。

【0007】

また、触媒調製において、水不溶性のアルカリ土類金属や希土類金属酸化物等をメタル不活性化剤として無機酸化物マトリックス中に分散させる場合、その塩基性で触媒スラリーのpHが大きく変動するため触媒製造が困難である上、酸と反応しメタル不活性化性能が得られない場合がある。

【0008】

また、触媒表面に蓄積するニッケルに関しては、上記のメタル不活性化剤では不活性化効果が得られないことが多いため、特定のアンチモン化合物（有機アンチモン等）を原料炭化水素油中に供給して、触媒表面に沈着したニッケルを不活性化する技術も提案されている（特開昭63-63688号、特開平1-213399号等）。しかし、この方法では、アンチモン化合物が、FCC装置内のコントロールバルブ等に金属アンチモンデポジット（融点500～700℃の低融点化合物）として蓄積する場合がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の状況に鑑み、本発明は、触媒活性を下げることなくメタル不活性化剤の導入が可能であり、原料の重質炭化水素油に含まれる触媒被毒金属を効率よく不活性化し、水素、コーク生成量が少なく、優れた分解活性、残油処理能を有し、オクタン価を大幅に低下させることなくガソリン、LCO留分を高収率で得ることができる上に、これらの性能を長期間、高水準に維持することができる高耐久型（基準触媒の2倍以上の寿命）のFCC用触媒を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の目的を達成するために検討を重ねた結果、2価金属あるいは3価金属からなる結晶性金属フッ化物塩のうちの特定のフッ化物塩をメタル不活性化剤として用いることにより、（a）原料油中に含まれるニッケルやバナジウム等の触媒被毒金属を効率よく不活性化できること、（b）バインダとしての無機酸化物マトリックスの種類を問わず触媒調製が容易であり、FCC用触媒としてワンボディ型あるいはアディティブ型のどちらの形態でも使用可能であること、（c）水素、コーク選択性を低く抑え、オクタン価の大幅な低下を招くことなくガソリン、LCO留分を高収率で得ることができる上に、これらの性能を長期間に渡り高水準に維持することができること、を見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

本発明のFCC用触媒は、上記の知見に基づいてなされたもので、（1）2価又は、3価金属のフッ化物塩のXRDパターンを示す化合物からなることを特徴とする。

このとき、上記の化合物は、（2）無機酸化物マトリックス中に分散していてもよいし、（3）結晶性アルミノシリケートゼオライトと共に無機酸化物マトリックス中に分散していてもよい。

また、本発明のFCC法は、①結晶性アルミノシリケートゼオライトを無機酸

化物マトリックスに均一に分散してなる触媒（以下「基準触媒A」という）と、上記（１）の触媒（以下「触媒B」という）、上記（２）の触媒（以下「触媒C」という）及び上記（３）の触媒（以下「触媒D」という）のうちの少なくとも１種とを混合使用するか、②触媒Dと、触媒B及び触媒Cのうちの少なくとも１種とを混合使用するか、又は③触媒Dを単独使用することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の上記（１）の触媒Bは、触媒B単独では分解活性を有さず、上記の分解活性を有する基準触媒A等のようなFCC用触媒に物理混合して使用する、いわゆるアディティブ型のFCC用触媒である。

上記（２）の触媒Cは、触媒Bの活性成分を、無機酸化物マトリックス中に分散させて機械的強度を高めたものであって、やはり触媒C単独では分解活性を有さず、触媒Bと同様に、基準触媒A等のようなFCC用触媒に物理混合して使用する、いわゆるアディティブ型のFCC用触媒である。

上記（３）の触媒Dは、触媒Bの活性成分を、分解活性を有する結晶性アルミノシリケートゼオライトと共に、無機酸化物マトリックス中に分散させたものであって、触媒D単独で分解活性をも有し、いわゆるワンボディ型のFCC用触媒として使用できるものである。

【0013】

本発明の触媒Bは、２価又は、３価金属フッ化物塩のXRDパターンを示す化合物（以下「２価又は、３価金属フッ化物塩」又は単に「フッ化物塩」という）からなる触媒である。

この２価又は、３価金属フッ化物塩における２価及び３価の金属としては、全ての２価及び３価の金属が使用可能であるが、２価金属は、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 、ランタノイド（ Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Yb^{2+} ）から選ばれた１種以上が好ましく、より好ましくは Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} から選ばれた１種以上である。

３価金属は、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sb^{3+} 、ランタノイド（ La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} ）から選ばれた１種以上が好ましく、より好ましくは Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sb^{3+} 、ランタノイド（ La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} ）から選ばれた１種以上である。

3^+ 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+})、 Bi^{3+} から選ばれた1種以上が好ましく、より好ましくは Mn^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} から選ばれた1種以上である。

【0014】

上記の2価又は、3価金属フッ化物塩において、上記各金属は1種であってもよいし、2種以上を自由に組合せることもできる。

即ち、2価又は、3価金属フッ化物塩は、上記の金属1種のみからなる化合物であってもよいし、2種以上を組合せた複合化合物であってもよい。この場合の混合割合は任意であってよい。また、異なった2価又は、3価金属のフッ化物塩を2種以上併用することもでき、その際の混合割合は任意である。

【0015】

また、上記の2価又は、3価金属フッ化物塩は、触媒Bとして使用する場合には、併用する基準触媒A、あるいは触媒C、Dの平均粒子径と同等の、平均粒子径 $50 \sim 90 \mu m$ 、嵩密度 $0.3 \sim 1.2 g/ml$ 及び吸油量 $0.1 cc/g$ 以上を有する粒子状が適している。

一方、触媒C、Dの成分として無機酸化物マトリックスや結晶性アルミノシリケートゼオライト等と混合して使用する場合には、平均粒子径が $0.0001 \sim 60 \mu m$ 、好ましくは $0.001 \sim 10 \mu m$ 、より好ましくは $0.1 \sim 5 \mu m$ の粒子状が適している。粒子径が $60 \mu m$ を上廻ると、最終的に得られる触媒C、Dの平均粒子径と同等になり、嵩密度、触媒強度等の関係で、FCC用触媒として望ましくなく、 $0.0001 \mu m$ 未満であると、製造が困難であり、粒子径をこれ以上小さくしても大きな効果は期待できない。

【0016】

上記の2価又は、3価金属フッ化物塩は、合成物でも天然物でもよく、また市販のものをそのまま使用することができる。

触媒C及び触媒Dにおいて、フッ化物塩としては、2価又は、3価金属が Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} のフッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化マンガン、フッ化ランタン、フッ化セリウムが、触媒被毒金属の不活性化能力の面ばかりでなく触媒摩耗強度

の面からも好ましい。

特に性能面においては、シリカ系のバインダーを使用する場合には、フッ化ストロンチウムが最も優れたメタル不活性化能を示すため好ましく、コスト面においては、フッ化カルシウムが製鉄業におけるスラグ除去剤として大量に製造されているため、安価に入手でき、最も好ましい。

【0017】

合成物は、例えば、次のようにして得ることができる。

金属フッ化物は、金属の水溶性塩の水溶液をフッ化水素酸水溶液に加え、結晶性フッ化物塩スラリを得る。あるいは金属炭酸塩にフッ化水素酸水溶液を加え蒸発乾固して得ることもできる。

金属を2種以上使用する場合は、2種以上の金属の水溶性塩の水溶液を予め混合しておき、これを上記と同様に処理してスラリを得る。

【0018】

上記の水溶性塩は、無機塩でも有機塩でもよく、これらの塩のカウンターイオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 ClO_4^- 、 BO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、シュウ酸、サリチル酸等が使用でき、好ましくは安価な Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} である。

これらカウンターイオンの種類によっては、スラリ熟成過程でゲル中に酸イオンが包み込まれてしまい、完全な除去が困難な場合があり、製品触媒に悪影響を及ぼすことがある。焼成処理の際に揮発し易く、従ってこのような不都合のない NO_3^- 塩が最も好ましい。

【0019】

結晶熟成後、結晶性フッ化物塩スラリは、そのまま乾燥し粒子径を調整して触媒Bとすることもできるし、そのまま触媒C、Dの成分として使用することもできるが、アンモニア水やアンモニウム塩水溶液と水で洗浄し、触媒に悪影響を及ぼす金属等の不純物を除去後に使用することが望ましい。

なお、触媒C、Dの成分とする場合には、スラリを噴霧乾燥あるいは乾燥後ミル破砕等してFCC用触媒粒子より小さい粒径にしたものを使用してもよいが、予め粒径を前述の大きさに調整しておき、これを使用することが触媒C、Dの調

製時間を短縮する上で好ましい。

【0020】

天然のフッ化物塩は、鉱石類が使用できる。

鉱石類としては、セライト、ベロネサイト、フルオライト、フランクティクソナイト、フルオセライト、ティソナイト等が挙げられる。

これらの天然物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を適宜選択し、適宜の割合で混合使用することもできる。

【0021】

なお、天然物の場合、粉砕して使用することが好ましい。粉砕は、そのままミルで粉砕してもよいし、あるいは水流等で一次粉砕を行った後、湿式ミルで二次粉砕を行ったり、ハンマーミル等で一次粉砕を行った後、乾式ミルで二次粉砕を行って、前述の平均粒子径とする。

【0022】

アディティブ型の触媒B及びCは、併用する基準触媒Aやワンボディ型の触媒Dと同じ物性であることが望ましく、これら触媒の強度、粒子径、嵩密度が互いに異なると、これらの触媒が均一に混合せず、十分な触媒性能を発揮することができない場合がある。

これら触媒A～Dの物性としては、FCC装置の種類や運転条件によって異なり一概には決められないが、FCC装置内で良好な流動性を得るためには、前述したように、一般に平均粒子径が $50 \sim 90 \mu\text{m}$ 、嵩密度が $0.3 \sim 1.2 \text{ g/m}^3$ 、吸油量が 0.1 cc/g 以上であることが好ましい。

【0023】

本発明の触媒Cは、上記の2価又は、3価金属フッ化物塩を、無機酸化物マトリックス中に分散させてなり、分解活性を有さないため、基準触媒Aや触媒D等の分解活性を有するFCC用触媒に添加して使用するアディティブ型の触媒である。

【0024】

触媒Cにおける上記フッ化物塩の無機酸化物マトリックス中の含有量は、乾燥基準で $1 \sim 90$ 質量%が好ましく、より好ましくは $30 \sim 70$ 質量%である。

1 質量%未満では、触媒被毒金属不活性化能やSO_x吸着能が低く、90質量%より多くしても、効果の実質的な上昇は得られない上、相対的にマトリックスの無機酸化物の量が少なくなり、無機酸化物による粒子結合力の低下を招く。

【0025】

また、触媒Cにおけるマトリックスとする無機酸化物としては、シリカ、シリカーアルミナ、アルミナ、シリカーマグネシア、アルミナーマグネシア、リンーアルミナ、シリカージルコニア、シリカーマグネシアーアルミナ等の通常の分解用触媒に使用される公知の無機酸化物が使用できる。これらの無機酸化物には、カオリン、ハロイサイト、モンモリロナイト等の粘土を混合させることもできる。

特に、触媒Cとしては、無機酸化物マトリックスとしてのアルミナと、2価又は、3価金属フッ化物塩としてのフッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化ランタン、フッ化セリウムの少なくとも一種、を組み合わせたものが、高い触媒被毒金属不活性化能が得られるため好ましい。

【0026】

この触媒Cは、上記のマトリックスとする無機酸化物に、上記のフッ化物塩を加えて均一に分散させ、得られる混合物スラリーを常法通り噴霧乾燥し、得られる粒子を必要に応じて洗浄し、再び乾燥して、あるいは乾燥・焼成して製造することができる。

このとき、上記のフッ化物塩の種類によっては、その塩基性によりマトリックスの無機酸化物あるいは必要に応じて配合する他の触媒成分と均一に混合することが困難な場合があり、この場合には、リン酸被覆やアルミナ被覆等によってフッ化物塩の塩基性を抑制することが好ましい。

【0027】

本発明の触媒Dは、上記の2価又は、3価金属フッ化物塩と、結晶性アルミノシリケートゼオライトとを、無機酸化物マトリックス中に分散させてなり、このフッ化物塩による触媒被毒金属不活性化効果と共に、結晶性アルミノシリケートゼオライトによる分解活性をも有するため、触媒D単独でFCC用触媒として使用できるワンボディ型の触媒である。

【 0 0 2 8 】

触媒 D における上記フッ化物塩の無機酸化物マトリックス中の含有量は、乾燥基準で 0.01～20 質量%、好ましくは 0.1～15 質量%、より好ましくは 0.5～10 質量%が適している。

0.01 質量%未満では、触媒被毒金属不活性化効果や SO_x の捕捉が充分でなくなり、20 質量%より多いと、相対的に結晶性アルミノシリケートゼオライトの含有量やマトリックスの無機酸化物の量が減少し、分解活性やガソリン選択性が低下して原料油を目的通りに接触分解することが困難になる上、触媒強度が低下する等の問題が生じる。

【 0 0 2 9 】

触媒 D における結晶性アルミノシリケートゼオライトの無機酸化物マトリックス中の含有量は、乾燥基準で 10～50 質量%、好ましくは 20～40 質量%が適している。

10 質量%未満では、分解活性やガソリン選択性が低下して原料油を目的通りに接触分解することが困難になり、50 質量%より多いと、相対的に上記フッ化物塩の含有量や無機酸化物マトリックスの量が減少し、所望の触媒被毒金属不活性化効果が得られなかったり、所望の触媒強度が得られないことがある。

【 0 0 3 0 】

触媒 D におけるマトリックスとする無機酸化物としては、上記の触媒 C で使用するものと同様のものが使用でき、また無機酸化物には上記の触媒 C におけるような粘土を含有させてもよい。

また、結晶性アルミノシリケートゼオライトとしては、X 型ゼオライト、Y 型ゼオライト、 β 型ゼオライト、モルデナイト、ZSM 型ゼオライト及び天然ゼオライト等を使用することができ、これは通常の FCC 用触媒の場合と同様、水素、アンモニウムあるいは多価金属から選ばれるカチオンでイオン交換された形で使用できる。

特に、Y 型ゼオライトが好ましく、水熱安定性に優れる USY 型ゼオライトがより好ましい。

最も好ましくは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 5～15、単位格子寸法 24.5

0 Å以上24.70 Å未満、アルカリ金属含有量（酸化物換算）0.02重量%以上1重量%未満の安定化Yゼオライトを600～1200℃、5～300分間、空気又は窒素雰囲気下、安定化Yゼオライトの結晶化度低下率20%以下で焼成して得られ、バルクの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比5～15、ゼオライト骨格内Alの全Alに対するモル比0.3～0.6、単位格子寸法24.45 Å未満、アルカリ金属含有量（酸化物換算）0.02重量%以上1重量%未満、細孔分布において50 Å付近と180 Å付近に特徴的なピークを有し、100 Å以上の細孔容積が全細孔容積の10～40%、Yゼオライトの主要なX線回折パターンを有する、より水熱安定性に優れるヒートショック結晶性アルミノシリケートゼオライト（以下、HSゼオライト）（特許第2544317号公報参照）である。

【0031】

特に、触媒Dとしては、上記2価又は、3価金属フッ化物塩としてフッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化ランタン、フッ化セリウムを用いた場合に、高い触媒被毒金属不活性能が得られるため好ましく、なかでもフッ化ストロンチウムを用いた場合は水熱安定性及び水素、COKE選択性に最も優れるため、最も好ましい。

【0032】

この触媒Dは、上記のマトリックスとする無機酸化物に、上記のゼオライトと、上記のフッ化物塩を加えて均一に分散させた混合物スラリーを、上記の触媒Cの場合と同様に処理して製造することができる。

このとき、上記の触媒Cの場合と同様に、上記のフッ化物塩が、その塩基性により、マトリックスの無機酸化物、結晶性アルミノシリケートゼオライト、あるいは必要に応じて配合する他の触媒成分と均一に混合することが困難な場合には、リン酸被覆やアルミナ被覆等によって金属化合物の塩基性を抑制することができる。

【0033】

この触媒D、触媒B及び触媒Cは、それ自体特有の効果を有するが、上記とおり必要に応じて他の触媒成分を添加することができる。添加される成分としては、特に制限はなく、細孔形成剤（シリカ、シリカアルミナ等）、活性向上剤（ア

ルミナ等)、CO酸化促進剤(白金等)を適宜選択できる。

【0034】

また、本発明においては、周期律表IVa族金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属とAlからなる混合化合物を含有することができる。

この混合化合物の周期律表IVa族金属としては、いずれの周期律表IVa族金属も用いることができるが、好ましい例として、Zr及びTiが挙げられる。

【0035】

本発明でいう混合化合物とは、IVa族金属の少なくとも1種とAlとが分子レベルで混ざり合わされた状態にあるもののことである。この混合化合物は、例えば、水溶性のIVa族金属化合物とAl化合物のそれぞれの水溶液を混合したものを原料として、それにpH調整などの沈殿を促す処理を施して、共沈物として得ることができる。この共沈物は、そのまま触媒粒子の調製に用いることもできるし、乾燥あるいは焼成した後に触媒粒子の調製に用いることもできる。また、この混合化合物は、IVa族金属とAlのそれぞれの金属あるいは酸化物などの化合物を物理的に混合した後に、それぞれの融点付近の高温で焼成したり、あるいはそれぞれを溶解することのできる化学物質で処理することによっても得ることができる。この混合化合物の形態としては、複合酸化物、複合水酸化物、複合硫酸塩、複合炭酸塩など各種の形態であり得る。

【0036】

また、使用する各金属の市販されている水溶性塩を水溶液にして混合し、この水溶液から、上記のようにpH調整などの処理を施して共沈させて混合水酸化物スラリーとして得たものを用いることができる。この混合水酸化物スラリーは、上記のように、そのまま触媒粒子の調製に用いることもできるし、乾燥あるいは焼成した後に触媒粒子の調製に用いることもできる。この際、各金属の水溶性塩としては、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等を用いることができる。

【0037】

更に、本発明においては、2価金属化合物又は、2価及び3価金属からなる化合物で2価金属炭酸塩のXRDパターンを示す化合物を含有することができる。

上記化合物において、2価金属が、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 及びSn

2^{+} からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、3価金属が、 Al^{3+} 及び Mn^{3+} からなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0038】

以上の触媒B～Dの1種以上と併用する基準触媒Aは、無機酸化物からなるマトリックスに結晶性アルミノシリケートゼオライトを均一に分散させたものであって、従来の各種分解用触媒がいずれも使用できる。

この無機酸化物マトリックス及び結晶性アルミノシリケートゼオライトは、上記した本発明の触媒CやDと同様のものが使用できる。

【0039】

上記の無機酸化物、あるいはこれと粘土からなるマトリックスに分散させる結晶性アルミノシリケートゼオライトの量は、従来のFCC用触媒では10～50質量%、好ましくは20～40質量%程度であるが、本発明の場合は、基準触媒Aと共に上記の触媒B、CあるいはDを使用する関係上、これらの触媒B、C、Dの混合比を考慮する必要がある。

即ち、触媒A、B、C、Dの総量に対して、結晶性アルミノシリケートゼオライトの量が少なくとも10質量%、好ましくは10～50質量%、より好ましくは20～40質量%が適している。

ゼオライトの量が10質量%未満であると、所望の分解活性が得られず、50質量%より多くてもこのゼオライトの混合効果が飽和するため不経済となる。

なお、ゼオライトの所望の混合割合を得るためには、予め、FCC用触媒中のゼオライト量を調整しておくことが好都合である。

【0040】

上記の基準触媒Aは、上記の無機酸化物マトリックスに、上記の結晶性アルミノシリケートゼオライトを加えて均一に分散させ、得られた混合物スラリーを常法通り噴霧乾燥し、得られた粒子を必要に応じて洗浄し、再び乾燥して、あるいは乾燥後に焼成して製造することができる。

【0041】

本発明のFCC法は、①上記のアディティブ型触媒B、同C、及びワンボディ型触媒Dのうちの少なくとも1種と、基準触媒Aとを組合せて使用するか、②ワ

ンボディ型触媒Dと、アディティブ型触媒B及び同Cのうちの少なくとも1種とを組合せて使用するか、あるいは③ワンボディ型触媒Dを単独で使用して行うものである。

このとき触媒B～Dのうちの少なくとも1種と、基準触媒Aとを組合せて使用する場合は、これら触媒の使用割合は、次を目安にして決定される。

【0042】

基準触媒Aと触媒Dとを併用する場合は、所望の触媒被毒金属不活性化能と、所望のSO_x捕捉能とに応じて任意に選択すればよい。

触媒(A, Dのいずれか一方又は双方)と触媒(B, Cのいずれか一方又は双方)を組合せて使用する場合は、重量比で触媒(A, Dのいずれか一方又は双方)／触媒(B, Cのいずれか一方又は双方)が99.9／0.1～50／50、好ましくは99.5／0.5～80／20、より好ましくは99／1～90／10が適している。

アディティブ型触媒B, Cのいずれか一方又は双方が全触媒量の半分以上を占める場合は、分解活性やガソリン選択性が低下して、原料油を目的通りに接触分解することが困難になる。

【0043】

本発明のFCC法では、上記触媒A～Dを、それぞれ単独の触媒粒子として上記の使用割合で使用するか、あるいは予め上記の使用割合で混合した触媒粒子として使用し、これら触媒粒子に重質炭化水素油を原料油としてFCC条件下で接触させればよい。

このときの重質炭化水素油は、例えば、減圧軽油、常圧残油、減圧残油あるいはこれらのブレンド油等である。

【0044】

尚、本発明のFCC用触媒は、ニッケルやバナジウム化合物、硫黄化合物の含有量が少ない重質炭化水素油を原料油に使用する場合でも有効であるが、該触媒の有利性が顕著に現れるのは、触媒被毒金属と硫黄化合物を多量に（例えば、S含有量が0.2質量%以上、金属含有量が50ppm（金属換算）以上）含有する低品位の重質炭化水素油を接触分解する場合であり、従って本発明のFCC法

はこのような低品位の重質炭化水素油を原料油とする場合に顕著な効果を得ることができる。

【0045】

また、本発明のFCC法を実施するに際して、原料油に含まれる金属汚染物、硫黄化合物の量を勘案し、その量が多い場合は、基準触媒A、ワンボディ型触媒Dとアディティブ型触媒B、Cとの混合使用時におけるアディティブ型触媒B、Cの割合を増大させ、基準触媒A、ワンボディ型触媒Dの相対的な減少に伴って生ずるであろう分解活性の低下を、基準触媒A、ワンボディ型触媒D中に分散させる結晶性アルミノシリケートゼオライトの増大によって補うこともできる。

【0046】

本発明におけるFCC条件としては、従来慣用されているFCC条件を採用することができ、このFCC条件の典型例は、次の通りである。

反応温度460～540℃

WHSV4～20hr⁻¹

触媒／油比4～12

【0047】

また、FCC法においては、一般に、コークの析出によって不活性化したFCC用触媒をカーボンバーニングによって再生し、FCC反応に再使用するが、本発明のFCC用触媒及びFCC法においても、従来の再生装置及び再生条件を使用して使用済みの基準触媒A、ワンボディ型触媒D及びアディティブ型触媒B、Cを再生し、再使用することができる。

この再生は、600～750℃で行われるが、この再生の際に生成するSO_xの捕捉において、本発明の触媒B～Dは優れた効果を示す。

【0048】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0049】

〔触媒調製〕

〔1〕 2価又は、3価金属フッ化物塩の調製

(例1)

2価又は、3価金属フッ化物塩としては和光純薬工業社製試薬特級 MgF_2 、 CaF_2 、及び関東化学社製試薬1級 SrF_2 及び関東化学社製高純度試薬 LaF_3 を使用した。

平均粒子径が $10\mu m$ より大きいサンプルについてはミルで粉碎して平均粒子径を $10\mu m$ 以下にして使用し、平均粒子径が $10\mu m$ 以下のサンプルについてはそのまま使用した。

【0050】

〔2〕 触媒の調製

(例2)

10質量%の SiO_2 を含むシリカヒドロゾル400gに、乾燥基準で、HSゼオライト64g、カオリンクレイ86gを加えて、混合スラリーを得た。

この混合スラリーを、平均粒径が $68 \pm 5\mu m$ の粒子状となるように噴霧乾燥し、洗浄後、再乾燥して基準触媒Aを得た。

【0051】

この基準触媒Aをベース1とし、主にワンボディ型触媒Dの比較対象として使用した。

この基準触媒A（ベース1）について、APS（平均粒子径）、SA（比表面積）、ABD（かさ密度）、PV（細孔容積）を測定した。

結果を表1に示す。

【0052】

(例3)

10重量%の SiO_2 を含むシリカヒドロゾル400gに、乾燥基準で、HSゼオライト64g、カオリンクレイ80gを加え、更に（例1）で調製した粒子径 $10\mu m$ 以下の金属フッ化物16gを加えて、混合スラリーを得た。

この混合スラリーを、平均粒径が $68 \pm 5\mu m$ の粒子状となるように噴霧乾燥し、洗浄後、再乾燥して金属化合物が固定化されたワンボディ型触媒Dを得た。

この金属フッ化物として MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 LaF_3 を用いたワンボ

ディ型触媒を、それぞれ触媒D1、D2、D3、D4とした。

【0053】

触媒D1、D2、D3、D4について、APS、SA、ABD、PVを測定し、結果を表1に併せて示す。

更に、ICP装置で金属組成を確認した結果、これら触媒には、乾燥基準で、金属フッ化物が約8質量%含有されていることが確認された。

【0054】

なお、触媒D1～4は100℃乾燥後、XRD装置を用いて結晶構造を分析し、結果を図1～4に示す。

図1～4において、XRD装置による分析結果は最上段に示し、中段にピークデータを、最下段にJCPDS-PDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-Powder Diffraction、粉末X線回折データを集めたデータベース) の金属フッ化物のデータを示す。

図1～4から明らかなように、触媒D1、D2、D3、D4は、それぞれ MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 LaF_3 の結晶構造を有していることが判る。

【0055】

【表 1】

表1:メタル不活性化剤含有ワンポディー型触媒の性能評価		実施例1			
触媒名	対象	D1	D2	D3	D4
メタル不活性化剤名	ベース1	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	LaF ₃
＜触媒組成＞ メタル不活性化剤 バインダー ゼオライト マトリックス	— シリカ HS-USY カオリン	MgF ₂ シリカ HS-USY カオリン	CaF ₂ シリカ HS-USY カオリン	SrF ₂ シリカ HS-USY カオリン	LaF ₃ シリカ HS-USY カオリン
＜触媒物性＞ APS(μm) SA(m ² /g) ABD(ml/g) PV(ml/g)	68 211.1 0.72 0.105	70 211.7 0.71 0.117	68 212.5 0.68 0.128	69 207.2 0.7 0.108	69 213.7 0.69 0.119

【0056】

〔3〕分析機器、分析条件等

上記の各分析に使用した機器、計算式等は次の通りである。

ICP（組成分析）；Thermo Jarrell Ash社製
“IRIS Advantage”

APS（平均粒径）：筒井理化学器械株式会社製
“ミクロ形電磁振動ふるい器 M-2型”

SA（比表面積）；日本ベル株式会社製 “BELSORP 28”
（高精度全自動ガス吸着装置）

ABD（かさ密度）：東京蔵持科学器械製作所製
”かさ比重測定器”（JIS Z2504）

PV（細孔容積）：島津社製
“MICROMERITICS AUTOPORE II 9220”

XRD＊機器：理学電機株式会社製’ RINT2500V”

【0057】

＊XRD測定は、各触媒の100℃、24時間乾燥品を用い、以下の条件で測定を行った。

管電圧：50 kV

管電流：300 mA

走査モード：連続

スキャンスピード：2° /min

スキャンステップ：0.02°

測定範囲（2θ）：5～90°

発散、散乱スリット：1°

受光スリット：0.3 mm

【0058】

〔4〕MAT活性試験

評価条件

例3で得た触媒を、以下の模擬平衡化処理を施した後、ASTM（3907）基準の固定床マイクロ活性試験（Micro Activity Test）装置を用い、表2に示す性状の炭化水素油（試料1）を用い、下記の試験条件で、

FCC 活性能及びメタル不活性化能を評価した。

【0059】

模擬平衡化处理条件：

各新触媒を室温から 500℃まで 30 分間で昇温し、500℃で 5 時間保持して、焼成した。

この後、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸バナジウムを所定量（1000、2000 質量 ppm）含むシクロヘキサン溶液を各触媒に吸収させた。

100℃で乾燥後、再び、室温から 500℃まで 30 分間で昇温し、500℃で 5 時間保持して、再焼成した。

次いで、各触媒を、流動状態で、空気雰囲気下で室温から 800℃まで 90 分間で昇温し、800℃に到達後、100%スチーム雰囲気に切替え、6 時間処理した。

このスチーム処理後の各触媒について、FCC 活性能を評価した。

【0060】

各触媒のメタル不活性化能は、触媒へのニッケルとバナジウムの担持量を、それぞれ 1000、2000 質量 ppm、3000、6000 質量 ppm にして評価した。

【0061】

【表 2】

表2 供試炭化水素油:脱硫減圧經由

原料油名	試料1
1 密度15°Cg/cm ³	0.8819
2 減圧蒸留 IBP	294
5% °C	352
10% °C	367
20% °C	390
30% °C	402
40% °C	415
50% °C	424
60% °C	436
70% °C	451
80% °C	471
90% °C	506
95% °C	531
97% °C	544
終点 °C	548
全流出量%	98.5
残油量%	1.5
減失量%	0
3 流動点 °C	35
4 動粘度 50°C mm ² /S	18.67
5 窒素分(化学発光法)質量%	0.02
6 硫黄分(X線法)質量%	0.01
7 屈折率 70nD	1.47
8 密度 70°C g/cm ³	0.84
9 分子量(粘度換算法)	402
10 アスファルテン(UOP)質量%	<0.01
11 n-d-m(70°C) %CA	12.6
%CN	18.8
%CP	68.4
12 アニリン点(U字管法) °C	94.5
13 動粘度 75°C mm ² /S	8.77
14 動粘度 100°C mm ² /S	4.99
15 塩基性窒素 質量%	0.0014
16 臭素価 gBr ₂ /100g	1.90
17 水素分 質量%	13.03
18 残留炭素分 質量%	0.06

【0062】

試験条件: 固定床

反応温度 : 5 0 0 °C

触媒／炭化水素油重量比 : 2 . 2、3 . 0、3 . 8

試験時間 : 7 5 秒

【 0 0 6 3 】

〔 5 〕 触媒の性能評価

M g F₂、C a F₂、S r F₂、L a F₃を含有するワンボディ型触媒 D 1、D 2、D 3、D 4 を模擬平衡化処理した後、M A T 活性試験を行った。

この結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 4 】

实施例1

实施例1

表 3 より、本発明のワンボディ型触媒 D 1、D 2、D 3、D 4 は、基準触媒 A に比べて、メタル担持量は 3 倍であるにも拘わらず、基準触媒 A と同様の触媒活性を有しており、メタル耐久寿命が大幅に向上することがわかる。

【 0 0 6 6 】

【発明の効果】

本発明により、触媒活性を下げることなくメタル不活性化剤の導入が可能であり、原料の重質炭化水素油に含まれる触媒被毒金属を効率よく不活性化し、水素、コーク生成量が少なく、優れた分解活性、残油処理能を有し、オクタン価を大幅に低下させることなくガソリン、LCO 留分を高収率で得ることができる上に、これらの性能を長期間、高水準に維持することができる高耐久型（基準触媒の 2 倍以上の寿命）の FCC 用触媒を提供することができる。

更に、本発明の FCC 触媒は、付加的な効果として、硫黄分との結合能力を示し、触媒再生時において、再生塔からの排ガス中の SO_x を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

MgF_2 を 8 質量% 含有するワンボディ型 FCC 触媒の XRD パターンを示す図である。

【図 2】

CaF_2 を 8 質量% 含有するワンボディ型 FCC 触媒の XRD パターンを示す図である。

【図 3】

SrF_2 を 8 質量% 含有するワンボディ型 FCC 触媒の XRD パターンを示す図である。

【図 4】

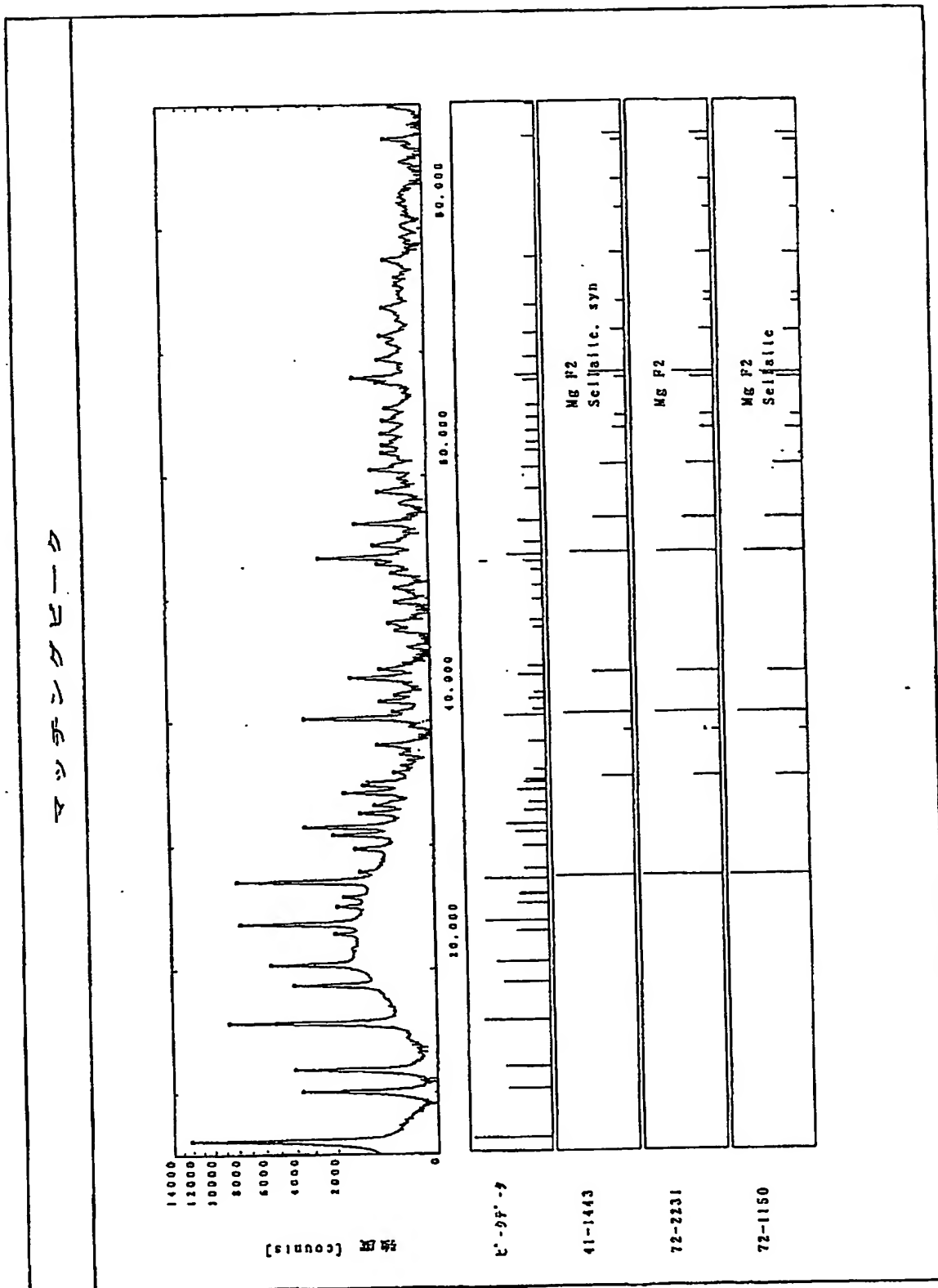
LaF_3 を 8 質量% 含有するワンボディ型 FCC 触媒の XRD パターンを示す図である。

特 2 0 0 2 - 0 2 3 6 4 3

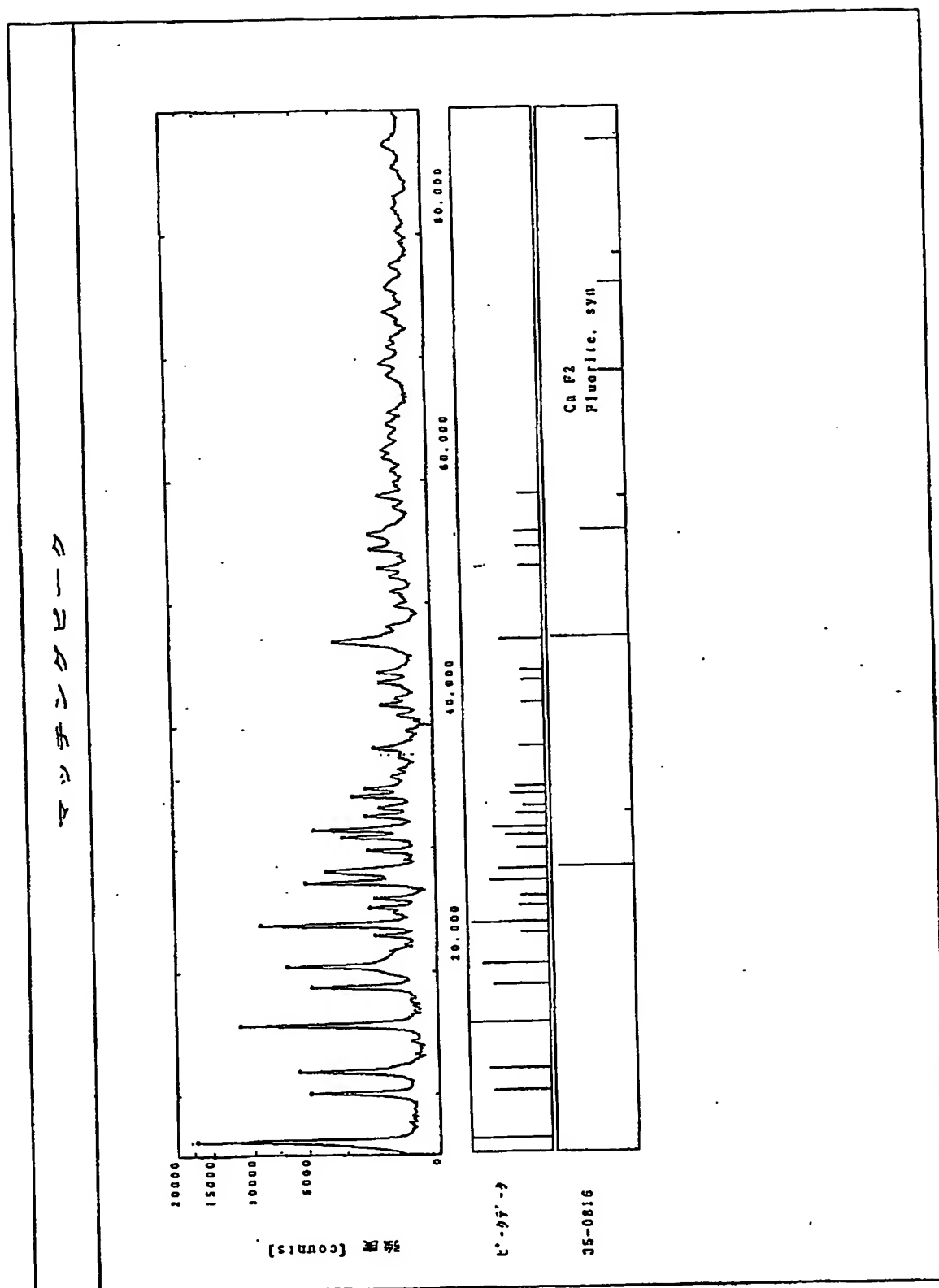
【書類名】

図面

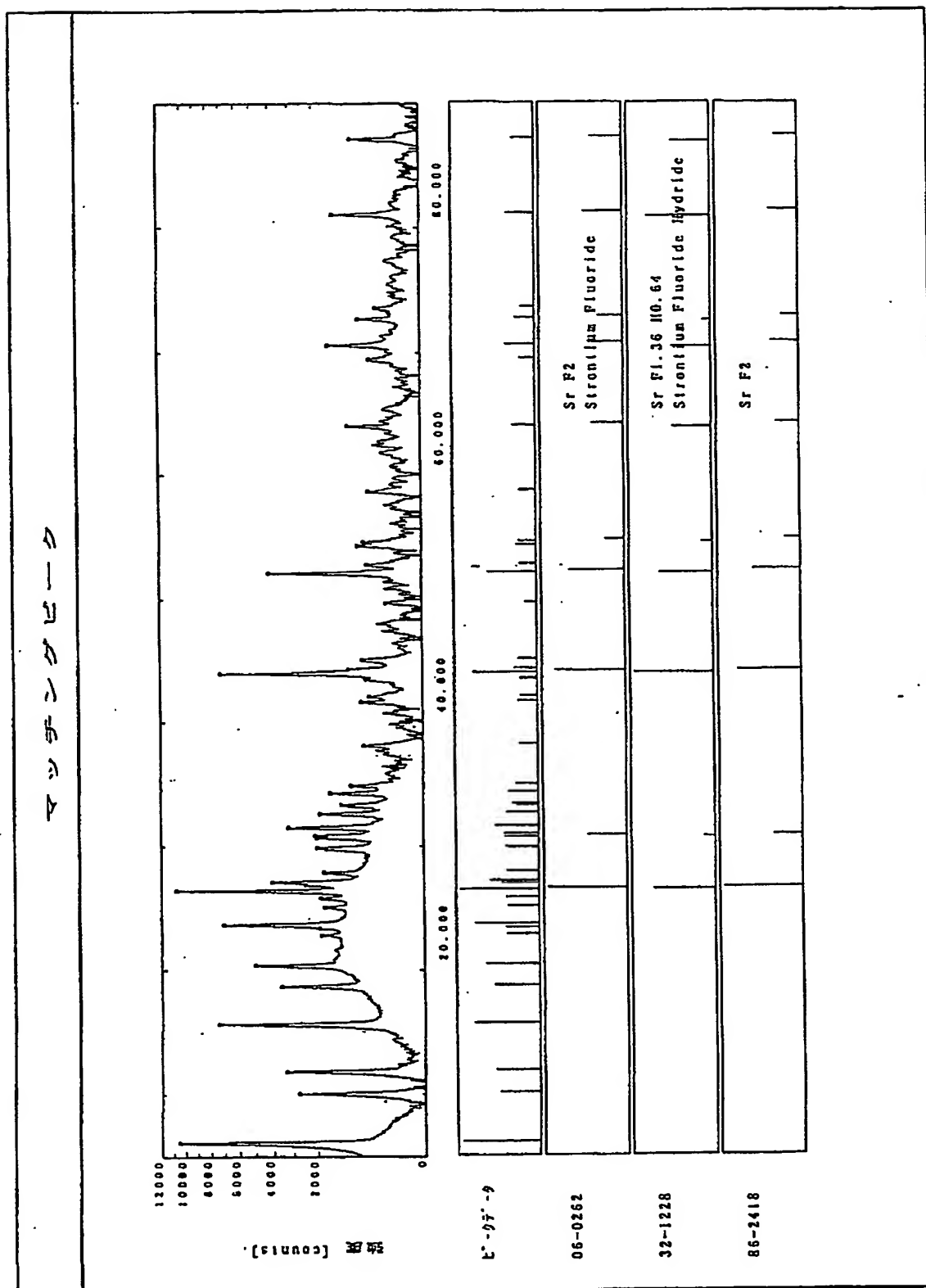
【図1】



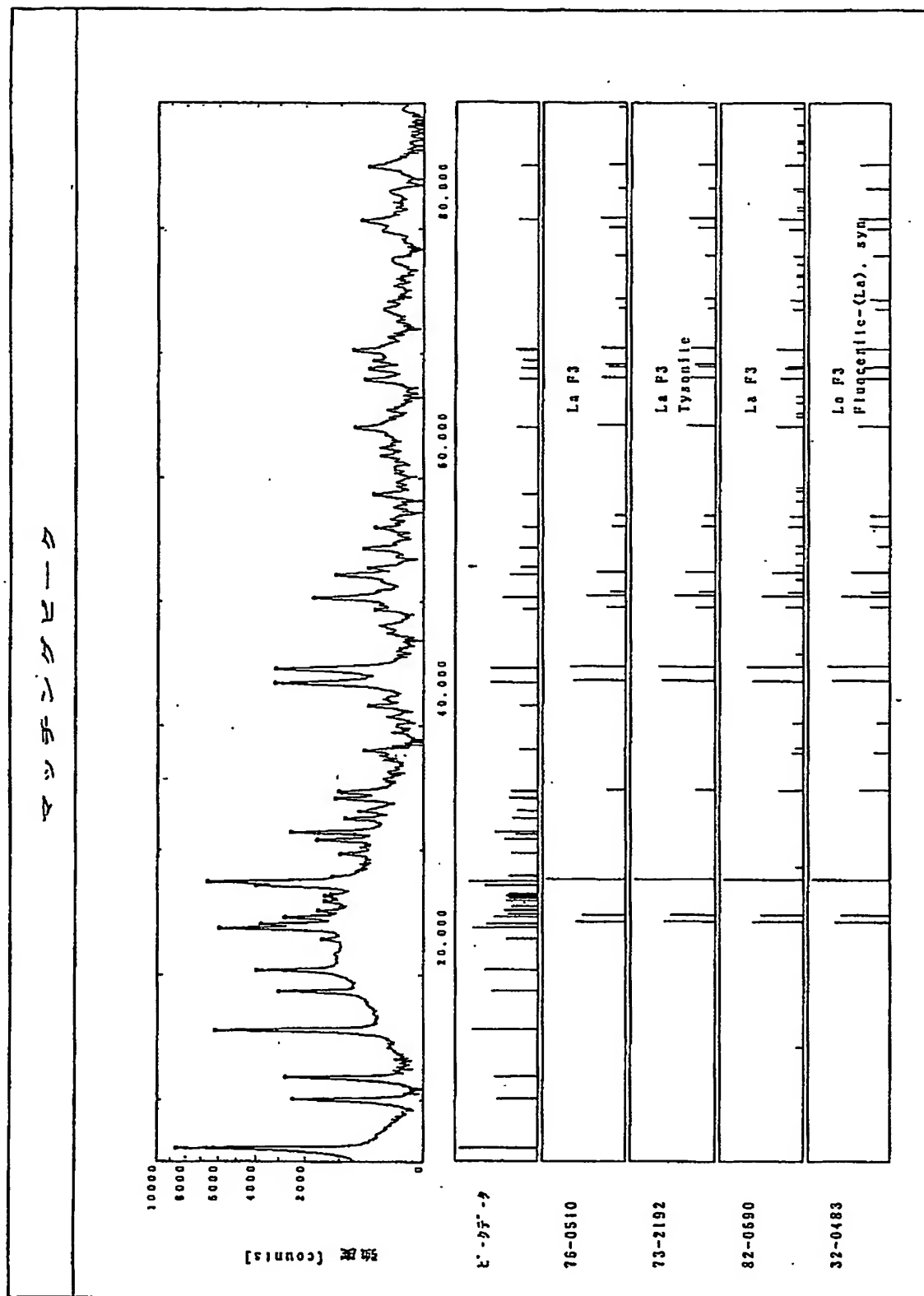
【図2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒活性を下げることなくメタル不活性化剤の導入が可能であり、原料の重質炭化水素油に含まれる触媒被毒金属を効率よく不活性化し、水素、コーク生成量が少なく、優れた分解活性、残油処理能を有し、オクタン価を大幅に低下させることなくガソリン、LCO留分を高収率で得ることができる上に、これらの性能を長期間、高水準に維持することができる高耐久型（基準触媒の2倍以上の寿命）のFCC用触媒を提供すること。

【解決手段】 2価又は、3価金属フッ化物塩のXRDパターンを示す化合物からなることを特徴とする重質炭化水素油の流動接触分解用触媒。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[590000455]

1. 変更年月日

1995年11月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

氏 名

財団法人石油産業活性化センター

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000105567]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝浦1丁目1番1号

氏 名 コスモ石油株式会社